

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

#4



证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 05 19

申 请 号： 00 1 07485.7

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 一种氯化镁—醇载体及其制备的烯烃聚合催化剂组分

申 请 人： 中国石油化工集团公司；中国石油化工集团公司石油化工
科学研究院

发明人或设计人：景振华；荣峻峰；张巍；洪晓宇；周旭华



中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 荣 川

2001 年 6 月 12 日

权 利 要 求 书

1、一种含有 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 和 ROH 的 MgCl_2 载体，其中所述的 R 选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ 的烷基，其特征在于该载体的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 的范围内出现一或两个主衍射峰，并且在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。

2、按照权利要求 1 所述的载体，其特征在于载体中 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 与 MgCl_2 的摩尔比为 $0.01\sim 0.1$ ， ROH 与 MgCl_2 的摩尔比为 $0.1\sim 1.0$ ，其中 R 为 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 的烷基。

3、按照权利要求 1 或 2 所述的载体，其特征在于所述的 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 为丁氧基钛或乙氧基钛。

4、按照权利要求 1 所述的载体，其特征在于载体在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 的范围内出现的主衍射峰或主衍射峰中较强的一个峰的强度为 2θ 角 $14.9\pm 0.4^\circ$ 出现的峰强度的 $0.2\sim 1.5$ 倍。

5、按照权利要求 1 所述的载体，其特征在于当载体中醇为乙醇时，在 2θ 角为 $7.4\pm 0.4^\circ$ 处出现一个主衍射峰，并且在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。

6、按照权利要求 1 所述的载体，其特征在于载体中醇为丙醇时，在 2θ 角为 $5.9\pm 0.4^\circ$ 处出现一个强的衍射峰，在 2θ 角为 10.9° 处出现一个弱的衍射峰，并且在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。

7、按照权利要求 1 所述的载体，其特征在于载体中醇为丁醇时，在 2θ 角为 $5.4\pm 0.4^\circ$ 处出现一个强的衍射峰；并且在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。

8、按照权利要求 1 所述的载体，其特征在于载体中醇为己醇时，在 2θ 角为 $4.2\pm 0.4^\circ$ 出现一个衍射峰，并且在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。

9、一种烯烃聚合固体催化剂，由权利要求 1 所述的载体在惰性烃溶剂存在下与过渡金属卤化物反应制得，其特征在于该催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 的范围内出现 $1\sim 2$ 个主衍射峰或出现漫包，并且在 2θ 角为 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。

10、按照权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于所述的过渡金属卤化物通式为 $\text{Ti}(\text{OR})_n\text{Cl}_{4-n}$ ，其中 $n=0\sim 4$ ， R_1 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 的烷基，且固体催化剂中的钛含量为 $0.5\sim 10$ 重%。

11、按照权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 的范围内出现的主衍射峰或主衍射峰中较强的一个衍射峰强度为在 2θ 角 $14.9\pm 0.4^\circ$ 出现的峰强度的 $0.10\sim 1.50$ 倍。

12、按照权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于载体中的醇为丁醇时，

12、按照权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于载体中的醇为丁醇时，

所得催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $5.5 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个强衍射峰，在 2θ 角为 $12.5 \pm 0.4^\circ$ 出现一个弱衍射峰。

13、按照权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于载体中的醇为丙醇时，催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $5.9 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个强衍射峰，在 2θ 角为 $12.5 \pm 0.4^\circ$ 出现一个弱衍射峰。

14、按照权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于载体中的醇为己醇时，催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $4.8 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个强衍射峰。

15、按照权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于载体中的醇为乙醇时，催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $5 \sim 7^\circ$ 范围内出现漫包。

一种氯化镁-醇载体及其制备的烯烃聚合催化剂组分

本发明为含醇的活性氯化镁载体及由该载体制备的催化剂组分，具体地说，是一种用于烯烃聚合的活性氯化镁载体及其制备的烯烃聚合催化剂固体组分。

将卤化钛载于活性无水氯化镁上制得的烯烃聚合催化剂，在专利文献中已有大量记载，如美国专利 4,298,718 和 4,495,338 中所述的活性氯化镁的特点是：在其 X-射线衍射谱中，非活性无水 α - MgCl_2 的特征谱峰均变为弥散的漫包或晕，而且不再出现无水 α - MgCl_2 谱图中所出现的最大强度衍射峰，而是被卤素的最大强度漫包或晕所取代，相对于非活性卤化物的最大强度衍射峰，该卤素的最大强度漫包向比较小的角度转移。

众所周知，用来制备活性 MgCl_2 的一种方法是将无水 α - MgCl_2 与醇反应形成加合物，然后再用这种加合物负载卤化钛制备烯烃聚合催化剂固体组分。如 CN1047302A 提到一种载于活性卤化镁上的固体催化剂组分，该组份具有的 X-光衍射谱为：a) 2θ 为 35° 和 14.95° （氯化镁的特征）处出现漫包或 b) 2θ 为 35° 的漫包被位于 33.5° 和 35° 之间的最大强度漫包所取代，并且在 2θ 角为 14.95° 处不出现谱峰。该催化剂组分是将氯化镁·醇加合物部分脱醇至醇含量低于 2 摩尔制成载体，然后再与卤化钛反应制得的。

USP4,421,674 公开了一种负载型烯烃聚合催化剂的制备方法，该方法将无水氯化镁溶解在醇中形成溶液，然后将该溶液在流动的氮气中喷雾干燥，以脱去部分醇，这样得到的载体含有 1.5~20 重%的醇，其 X-射线衍射谱中，在 2θ 为 8.15° 处出现一最强衍射峰，并且在 2θ 为 9.65° 和 2θ 为 13.15° 处出现特征峰，而代表无水结晶 α - MgCl_2 的特征峰则不出现。由该载体制备的催化剂仅在 2θ 为 8.15° 处出现一最强衍射峰，没有其它峰出现。

EP700936A 公开了一种制备烯烃聚合固体催化剂组分的方法，其中包括一种 $\text{MgCl}_2 \cdot \text{EtOH}$ 加合物的制备，由下列步骤组成：（A）制备一种 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH}$ 混合物，其中 R 为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{10}$ 的烷基，m 为 3.0~6.0；（B）喷雾-冷却混合物得到一种固体加合物，该固体加合物具有与所述混合物相同的组成；（C）将上述加合物部分脱醇使加合物中醇与 MgCl_2 的摩尔比为 0.4~2.8：1。按该专利步骤制得的加合物（C）的 X-射线粉末衍射谱图具有如下特征：在（B）中所得加合物在 2θ 为 $7 \sim 8^\circ$ 的一个新衍射峰不再出现，即使出现，其峰强度也小于或等于 2 倍的位于 2θ 为 $8.5 \sim 9^\circ$ 之间的最强衍射峰的强度。该专利的图 2 显示了由（B）步所得加合物的典型的 X-射线粉末衍射谱，最强峰位于 2θ 角 8.8° 处，两个稍弱的峰分别位于 2θ 角 $9.5 \sim 10^\circ$ 和 13° 处。图 3 显示了由（C）步所得加合物的典型 X-射线衍射谱，在 2θ 角 $7 \sim 8^\circ$ 处无

图 3 显示了由（C）步所得加合物的典型 X-射线衍射谱，在 2θ 角 $7 \sim 8^\circ$ 处无

衍射峰，最强峰位于 2θ 角 8.8° 处，其它两个稍弱的谱峰分别位于 2θ 角 $9.5\sim 10^\circ$ 和 $11\sim 11.5^\circ$ 处，并且峰宽度有所增大。另外，特开平 8-20607 也公开了类似于上述活性氯化镁载体的制备方法。

WO98/44009 公开的一种氯化镁·醇加合物，适用于制备具有立构规整度的聚烯烃催化剂。该加合物的通式为 $\text{MgCl}_2 \cdot m\text{ROH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，其中 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ 烷基， $2 \leq m \leq 4.2$ ， $0 \leq n \leq 0.7$ 。该加合物的 X-射线粉末衍射谱在 2θ 角为 $5^\circ\sim 15^\circ$ 之间有三个衍射峰，分别位于 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 、 $9.4 \pm 0.2^\circ$ 和 $9.8 \pm 0.2^\circ$ 处，其中最强峰位于 2θ 角 $8.8 \pm 0.2^\circ$ 处，其它两个衍射峰的强度至少为最强衍射峰强度的 0.2 倍。这种加合物是将氯化镁在惰性液体中分散，在高温下加入气相醇使加合物完全熔融，然后在惰性液体介质中使熔融的加合物乳化，最后急冷制得上述具有特殊 X-射线衍射谱的固体加合物。

本发明的目的是提供了一种具有特殊的 X-射线衍射谱图的新的含醇的氯化镁载体，该载体可直接由醇与氯化镁反应制得。

本发明的另一个目的是提供一种由上述载体制备的固体催化剂组份。

现已发现一种含氯化镁、烷氧基钛化合物和醇的具有催化活性的载体，该载体的醇含量极少。其 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 的范围内出现一或两个主衍射峰，并且在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。令人惊奇的是，用这种载体制得的固体催化剂具有极高的聚合活性。

所述载体中烷氧基钛化合物的表达式为 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ ，醇的表达式为 ROH ，其中 R 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ 的烷基，优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 的烷基。载体中 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 与 MgCl_2 的摩尔比为 $0.01\sim 0.1$ ，优选 $0.01\sim 0.05$ ， ROH 与 MgCl_2 的摩尔比为 $0.1\sim 1.0$ ，优选 $0.2\sim 0.6$ 。

所述载体中的烷氧基钛化合物选自乙氧基钛、丙氧基钛或丁氧基钛，最优选的烷氧基为丁氧基钛。醇选自丁醇、丙醇、己醇或乙醇，优选的醇为正丁醇、异丁醇或丙醇。

本发明提供的载体的醇含量极少，并且是不经过脱醇而制得的。该载体具有的显著特征是其 X-衍射谱图在 2θ 角为 $14\sim 50^\circ$ 的范围内均出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰，并且在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 范围内还出现一或两个新峰，但新峰的位置及个数因载体中醇的不同而变化。新峰的强度或新峰中较强的一个衍射峰的强度为 2θ 角 $14.9 \pm 0.4^\circ$ 出现的峰强度的 $0.2\sim 1.5$ 倍。载体中醇的碳数大，则出峰位置向 2θ 角偏小的方向移动，若出现两个峰时，则强度较大的主峰向 2θ 角偏小的方向移动。在本发明列举的实例中，当载体中醇为乙醇时，在 2θ 角为 $7.4 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个衍射峰；当载体中醇为丙醇时，在 2θ 角为 $5.9 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个强的衍射峰，在 2θ 角为 $10.9 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个弱的衍射峰；当载体中醇为丁醇时，在 2θ 角为 $5.4 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个强的衍射峰；当载体中醇为己醇时，在 2θ 角为 $4.2 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个衍射峰。此处所述

的弱衍射峰为强衍射峰的 0.05~0.5 倍。当载体中的醇的碳数较大时，如采用辛醇，则在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 范围内不出峰，用这种载体制得的催化剂活性极低。

本发明提供的载体与过渡金属卤化物反应可制得烯烃聚合固体催化剂组分，该组分的 X-射线衍射谱图的特征是：在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 的范围内出现 1~2 个主衍射峰或出现漫包，并且在 2θ 角为 $14\sim 50^\circ$ 的范围内出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰。

本发明提供的固体催化剂组分的 X-射线衍射谱图与载体类似，其在 2θ 角 $2\sim 14^\circ$ 范围内的出峰位置规律与载体相同，但主峰的峰宽增加，且峰强度较之载体普遍有下降趋势。在这一范围内出现的主峰强度或主峰中较强的一个衍射峰的强度为在 2θ 角 $14.9 \pm 0.4^\circ$ 出现的峰强度的 0.10~1.50 倍。当制备催化剂所用载体中的醇为乙醇时，催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $5\sim 7^\circ$ 范围内出现漫包；载体中的醇为丙醇时，催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $5.9 \pm 0.2^\circ$ 处出现一个强衍射峰，在 2θ 角为 $12.5 \pm 0.4^\circ$ 出现一个弱衍射峰；载体中的醇为丁醇时，催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $5.5 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个强衍射峰，在 2θ 角为 $12.5 \pm 0.4^\circ$ 出现一个弱衍射峰；载体中的醇为己醇时，催化剂的 X-射线衍射谱图在 2θ 角为 $4.8 \pm 0.4^\circ$ 处出现一个强衍射峰。此处所述的弱衍射峰为强衍射峰的 0.1~0.8 倍。

由于载体中的 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 量极少，所以其种类基本不影响载体或催化剂在 2θ 角为 $2\sim 14^\circ$ 范围内的出峰位置。但如果制备载体时不加烷氧基钛化合物，则由载体制得的催化剂活性很低。实际上在载体制备过程中加入烷氧基钛是为了更好地分散氯化镁，使之更容易与醇结合。

本发明所述载体是在惰性烃溶剂中使 α -氯化镁与醇接触活化制得，具体的制备方法包括如下步骤：

- (1) 将 MgCl_2 悬浮于惰性烃溶剂中，于 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 下与 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 充分接触 10~200 分钟，其中 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 与无水 MgCl_2 的摩尔比为 0.01~0.1；
- (2) 将上述反应产物在搅拌下于 $30\sim 200^\circ\text{C}$ 下加入 ROH 充分接触 10~200 分钟，其中 ROH 与 MgCl_2 的摩尔比为 0.1~1.0。

上述载体制备方法中，通式为 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ 的烷氧基化合物中的烷氧基选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ 的烷氧基，优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 的烷氧基，所述的烷氧基钛化合物优选乙氧基钛、丙氧基钛、丁氧基钛或它们的混合物，最优的烷氧基钛为丁氧基钛。

上述制备方法中通式为 ROH 的醇选自 $\text{C}_1\sim\text{C}_7$ 的脂肪醇，优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_5$ 的醇，如乙醇、丙醇或异丙醇、丁醇或异丁醇、戊醇及其混合物。

所述的惰性烃溶剂选自 $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$ 的烷烃或 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 的芳烃，优选 $\text{C}_5\sim\text{C}_{12}$ 的烷烃，更为优选的溶剂是己烷，癸烷，庚烷，辛烷。惰性烃溶剂与无水氯化镁的

重量比为 5~100, 最好为 5~20。

所述催化剂固体组分采用常规的载钛方法制备: 将本发明制备的载体悬浮于惰性烃溶剂中, 加入通式为 $\text{Ti}(\text{OR}_1)_n\text{Cl}_{4-n}$ 的化合物, 其中 $n=0\sim4$, R_1 为 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 的烷基, 优选 $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 的烷基, 其加入量应控制在镁/钛摩尔比为 2: 1~30, 最好为 1: 1~10, 然后在 30~200℃, 最好是 60~150℃ 下反应 0.5~5.0 小时, 再用惰性烃洗涤, 除去游离的钛化合物, 即可得到粒径为 1~100 微米的固体催化剂颗粒。其中所用的 $\text{Ti}(\text{OR}_1)_n\text{Cl}_{4-n}$ 化合物优选卤化钛, 如 TiCl_4 。固体催化剂中的钛含量为 0.2~20.0 重%, 优选 0.5~10 重%。

本发明所述的固体催化剂组份可作为乙烯聚合及乙烯与 α -烯烃的共聚合反应的主催化剂, 聚合时还需采用烷基铝化合物作为助催化剂, 适宜的助催化剂为三乙基铝、三正丁基铝或三异丁基铝。反应时适宜的 Al/Ti 摩尔比为 20~800, 优选 20~300。

本发明的固体催化剂组分适用于 $\text{CH}_2=\text{CHR}_2$ 烯烃的均聚或共聚合反应, 其中 R_2 为氢、 $\text{C}_1\sim\text{C}_8$ 的烷基或 $\text{C}_6\sim\text{C}_8$ 的芳基。应用本发明的聚合反应条件为温度 30~120℃, 压力 0.1~1.0MPa。聚合可采用气相本体聚合, 溶剂聚合, 如淤浆聚合, 聚合溶剂可选用己烷、庚烷或其它脂肪烃。

本发明提供的载体不需经过脱醇即可直接与过渡金属卤化物反应制得固体催化剂组分, 且制备催化剂过程中仅需要少量的卤化钛及其它化学试剂, 与现有技术相比, 催化剂制备过程中的后处理变得极为简单, 更有利于保护环境。特别值得提出而且完全出乎意料的是, 本发明制得的催化剂组分呈现高度有序的结晶态, 其 X-射线粉末衍射谱图中呈现出非活性无水 α - MgCl_2 的特征尖峰和该催化剂的特征峰, 而不象现有技术中所述的在无水氯化镁的最强峰处呈现漫包或晕, 但本发明提供的催化剂却具有极高的聚合活性。

下面通过实施例进一步说明本发明, 但本发明并不限于此。

实例中各数据的测定方法如下:

堆积密度: GB1636-79

MIF 流动指数: ASTM-D1238

X-射线粉末衍射谱: 采用日本理学 DMAX/III A X-射线衍射仪, 该仪器的测定条件为: CuK_α ($\lambda=1.5418$), 管压 35kV, 管流 25mA, 狭缝 0.3 毫米, 扫描速度 $4^\circ/\text{分}$, 在 $2\sim50^\circ$ 记录 X-射线粉末衍射谱。被分析的样品在氮气保护下研磨后压片, 置于干燥的聚酯塑料袋中, 聚脂膜厚度为 50 微米。

固体催化剂及聚合物粒径: 采用英国 MALVERN 公司生产的 MASTERSIZE/E 型激光粒度仪测定。

实例 1

取 40 毫升干燥的己烷, 置于氮气吹扫过的三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.30 毫升(8.8×10^{-4} mol)正丁氧基钛 $[\text{Ti}(\text{n-C}_4\text{H}_9\text{O})_4]$ (北京化工厂), 然后加入无水氯化镁 2.0 克 (2.1×10^{-2} mol), 加热至 69°C 产生回流, 然后在此温度下搅拌 30 分钟, 再滴加正丁醇 0.6 毫升 (6.5×10^{-3} mol), 搅拌 30 分钟, 抽去上层清液, 剩余物在 $30\sim 60^\circ\text{C}$ 下干燥 0.5~2.0 小时, 得到流动性很好的白色粉末状载体 A。载体 A 的平均粒径为 16.7 微米, 其 X-射线衍射谱图在 2θ 角 $2\sim 14^\circ$ 之间出现一个特征衍射峰, 位于 2θ 角为 5.5° (81.2%) 处, 在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰, 分别位于 2θ 角为 14.7° (100%)、 29.7° (40.9%)、 34.5° (76.1%)、 45.8° (4.8%)、 49.2° (36.8%) 处。括号中数值为峰的相对强度, 下同。

实例 2

按实例 1 的方法制备载体 B, 不同的是加入的正丁氧基钛为 0.15 毫升 (4.4×10^{-4} mol)。载体 B 的平均粒径为 15.6 微米, X-衍射谱图显示在 2θ 角 $4\sim 14^\circ$ 之间出现一个特征衍射峰, 位于 2θ 角为 5.4° (44.4%) 处, 在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰, 分别位于 2θ 角为 14.7° (100%)、 29.7° (38.4%)、 34.8° (63.0%)、 44.4° (7.1%)、 49.2° (35.6%) 处。

实例 3

按实例 1 的方法制备载体 C, 不同的是加入的正丁氧基钛为 0.3 毫升 (8.8×10^{-4} mol), 加入的正丁醇为 0.8 毫升 (87.5×10^{-4} mol)。载体 C 的平均粒径为 14.8 微米, 其 X-衍射谱图如图 1 所示。图 1 显示, 在 2θ 角 $4\sim 14^\circ$ 之间出现一个特征衍射峰, 位于 2θ 角为 5.5° (85.6%) 处, 在 2θ 角 $14\sim 50^\circ$ 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰, 分别位于 2θ 角为 14.8° (100%)、 29.9° (47.9%)、 34.8° (80.5%)、 45.8° (5.9%)、 49.9° (40.5%) 处。

实例 4

取 60 毫升干燥的己烷, 置于氮气吹扫过的三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.6

取 60 毫升干燥的己烷, 置于氮气吹扫过的三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.6

毫升($17.6 \times 10^{-4} \text{mol}$)正丁氧基钛, 然后加入无水氯化镁 4.0 克 ($4.2 \times 10^{-2} \text{mol}$), 加热至回流温度, 搅拌 30 分钟, 然后缓慢地滴加正己醇 2 毫升 ($1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$), 搅拌 30 分钟, 反应完毕, 抽去上层清液, 剩余物在 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 下干燥 0.5~2.0 小时, 得到流动性很好的白色粉末状载体 D。载体 D 的平均粒径为 15.7 微米, 其 X-射线衍射谱图显示在 2θ 角 $2 \sim 14^\circ$ 之间出现一个特征衍射峰, 位于 2θ 角为 4.2° (103%) 处, 在 2θ 角 $14 \sim 50^\circ$ 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰, 分别位于 2θ 角为 14.9° (100%)、 30.1° (56.2%)、 34.8° (77.1%)、 45.8° (4.2%)、 49.9° (51.5%) 处。

实例 5

取 60 毫升干燥的己烷, 置于氮气吹扫过的三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.6 毫升($17.6 \times 10^{-4} \text{mol}$)正丁氧基钛, 然后加入无水氯化镁 4.0 克 ($4.2 \times 10^{-2} \text{mol}$), 加热至回流温度, 搅拌 30 分钟, 再缓慢地滴加正丙醇 1.26 毫升 ($1.7 \times 10^{-2} \text{mol}$), 搅拌 30 分钟, 抽去上层清液, 剩余物在 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 下干燥 0.5~2 小时, 得到流动性很好的白色粉末状加合物 E。载体 E 的平均粒径为 16.9 微米, 其 X-射线衍射谱图显示在 2θ 角 $2 \sim 14^\circ$ 之间出现两个特征衍射峰, 分别位于 2θ 角为 5.9° (89.4%) 和 10.9° (12.7%) 处, 在 2θ 角 $14 \sim 50^\circ$ 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰, 分别位于 2θ 角为 14.9° (100%)、 30.0° (52.3%)、 34.6° (79.5%)、 45.8° (9.5%)、 49.8° (56.6%) 处。

实例 6

取 60 毫升干燥的己烷, 置于氮气吹扫过的三口烧瓶中, 搅拌下加入 0.6 毫升($17.6 \times 10^{-4} \text{mol}$)正丁氧基钛, 然后加入无水氯化镁 4.0 克 ($4.2 \times 10^{-2} \text{mol}$), 加热至回流温度, 搅拌 30 分钟, 再缓慢地滴加异丁醇 1.6 毫升 ($1.7 \times 10^{-2} \text{mol}$), 搅拌 30 分钟, 抽去上层清液, 然后在 $30 \sim 60^\circ\text{C}$ 下干燥 0.5~2.0 小时, 得到流动性很好的白色粉末状加合物 F。载体 F 的平均粒径为 14.9 微米, 其 X-射线衍射谱图显示在 2θ 角 $2 \sim 14^\circ$ 之间出现一个特征衍射峰, 位于 2θ 角为 5.4° (82.3%) 处, 在 2θ 角 $14 \sim 50^\circ$ 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰, 分别位于 2θ 角为 14.9° (100%)、 30.0° (78.6%)、 35.1° (75.9%)、 46.2° (6.1%)、 50.1° (38.2%) 处。

实例 7

取 60 毫升干燥的己烷，置于氮气吹扫过的三口烧瓶中，搅拌下加入 0.6 毫升($17.6 \times 10^{-4} \text{mol}$)正丁氧基钛，然后加入无水氯化镁 4.0 克 ($4.2 \times 10^{-2} \text{mol}$)，加热至回流温度，搅拌 30 分钟，再缓慢地滴加 2-乙基-己醇 2.6 毫升 ($1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$)，搅拌 30 分钟，抽去上层清液，剩余物在 30~60℃ 下干燥 0.5~2.0 小时，得到流动性很好的白色粉末状加合物 G。载体 G 的平均粒径为 13.4 微米，其 X-射线衍射谱图显示在 2 θ 角 2~14° 之间不出现特征衍射峰，但在 2 θ 角 14~50° 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰，分别位于 2 θ 角为 14.9° (100%)、30.0° (37.6%)、35.1° (36.2%)、46.2° (4.8%)、50.1° (21.8%) 处。

实例 8

取 60 毫升干燥的己烷，置于氮气吹扫过的三口烧瓶中，搅拌下加入 0.75 毫升($2.2 \times 10^{-3} \text{mol}$)正丁氧基钛，然后加入无水氯化镁 5.0 克 ($5.3 \times 10^{-2} \text{mol}$)，加热至回流温度，搅拌 30 分钟，再缓慢地滴加乙醇 1.2 毫升 ($2.1 \times 10^{-2} \text{mol}$)，搅拌 30 分钟，抽去上层清液，剩余物在 30~60℃ 下干燥 0.5~2.0 小时，得到流动性很好的白色粉末状加合物 H。载体 H 的平均粒径为 16.4 微米，其 X-射线衍射谱图显示在 2 θ 角 2~14° 之间出现一个特征衍射峰，位于 2 θ 角为 7.4° (24.4%) 处，在 2 θ 角 14~50° 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰，分别位于 2 θ 角为 15.3° (69.4%)、30.0° (68.5%)、35.1° (100%)、46.2° (12.1%)、50.1° (54.7%) 处。

实例 9

取 60 毫升干燥的己烷，置于氮气吹扫过的三口烧瓶中，搅拌下加入 0.48 毫升($2.1 \times 10^{-3} \text{mol}$)的四乙氧基钛 $[\text{Ti}(\text{n-C}_2\text{H}_5\text{O})_4]$ (北京 57601 有机化工厂)，然后加入无水氯化镁 5.0 克 ($5.3 \times 10^{-2} \text{mol}$)，加热至回流温度，搅拌 30 分钟，再缓慢地滴加正丁醇 2.0 毫升 ($2.2 \times 10^{-2} \text{mol}$)，搅拌 30 分钟，抽去上层清液，剩余物在 30~60℃ 下干燥 0.5~2.0 小时，得到流动性很好的白色粉末状加合物 K。载体 K 的平均粒径为 15.5 微米，其 X-射线衍射谱图显示在 2 θ 角 2~14° 之间出现一个特征衍射峰，位于 2 θ 角为 5.4° (76.5%) 处，在 2 θ 角 14~50° 之间出现无水 α -氯化镁的特征衍射峰，分别位于 2 θ 角为 14.9°

(100%)、30.0° (47.9%)、35.1° (81.3%)、46.2° (7.4%)、50.1° (38.6%)
处。

实例 10~18

以下实例用本发明提供的载体制备固体催化剂组分。

取本发明制备的载体 2.0 克置于 40 毫升己烷中，加入 3 毫升 TiCl_4 ，加热至 69℃ 产生回流，并在此温度下反应 1 小时，静置后抽去上层清液，用 40 毫升己烷洗涤 4 次，30~60℃ 干燥 0.5~2.0 小时，制得固体催化剂组分。固体催化剂组分所用载体、平均颗粒度及 X-射线衍射特征峰见表 1。其中由载体 A 制得的催化剂 X-谱图如图 2 所示。

实例 19~27

以下实例进行乙烯常压聚合反应，考察固体催化剂的反应活性。

将 500 毫升带有搅拌器和恒温系统的三口烧瓶用氮气抽排置换三次，再用乙烯置换一次，依次加入 200 毫升己烷，2 毫升 1.5 摩尔/升的三乙基铝的己烷溶液和固体催化剂 30 毫克，开动搅拌，通入乙烯气体，在 40℃、0.1MPa 条件下反应 2 小时，用 2 毫升乙醇终止反应，得到颗粒状易流动聚乙烯粉末，催化剂活性见表 2。

实例 28~30

以下实例进行高压聚乙烯实验考察催化剂反应活性。

在氮气保护下，向 2 升高压釜中加入 1 升干燥的己烷，再加入含 0.01 毫摩尔钛的催化剂浆液和 1.0 毫升 1.0 摩尔/升的三乙基铝的己烷溶液，升温至 80℃ 通入氢气和乙烯，氢与乙烯的分压比为 0.28: 0.45，然后在 2 小时内连续通入乙烯，使总压保持在 0.7MPa。反应完毕，从己烷中分离出聚合物并干燥，得到易流动的聚乙烯颗粒。制备过程中所用催化剂活性及聚合物性质见表 3。

表 1

实例号	所用载体		催化剂编号	催化剂平均粒径,微米	固体催化剂组分的 X-射线衍射谱图特征峰位置 (2 θ 角 2~50° 范围内)
	编号	含醇			
10	A	正丁醇	a	9.8	5.6(19.4%), 12.6 (8.0%), 14.8(100%), 30.2(35.9%), 34.7(57.9%), 45.8(5.7%), 49.9(31.4%)
11	B	正丁醇	b	6.6	5.4 (30.5%), 12.9 (18.4%), 14.7 (100%), 29.8 (33.8%), 34.1 (56.1%), 44.1 (6.8%), 49.3 (30.8%)
12	C	正丁醇	c	13.6	5.5 (44.0%), 12.5 (23.6%), 14.7 (100%), 30.9 (37.6%), 34.6 (67.3%), 49.9(33.6%)
13	D	正己醇	d	15.7	4.8 (100%), 14.9 (78.2%), 30.0 (49.9%), 34.7 (67.1%), 49.9 (48.1%)
14	E	正丙醇	e	16.9	5.9 (48.9%), 12.5 (13.3%), 14.9 (100%), 30.1 (48.2%), 34.8 (70.5%), 49.8 (57.4%)
15	F	异丁醇	f	14.9	5.4 (26.7%), 12.2 (9.8%), 14.6 (100%), 29.8 (48.2%), 34.5 (54.4%), 49.8 (46.2%)
16	G	辛醇	g	13.4	14.9 (100%), 30.2 (41.4%), 34.7 (47.1%), 50.2 (38.7%)
17	H	乙醇	h	16.4	5~6.5° 为漫包, 14.9 (100%), 30.0 (43.0%), 34.8 (65.4%), 49.9 (40.7%)
18	K	正丁醇	k	15.5	5.5 (75.1%), 12.4 (28.1%), 15.0 (100%), 30.0 (75.8%), 34.7 (84.3%), 49.9 (56.2%)

表 2

实例号	催化剂编号	Ti 含量, 重%	催化活性	
			克聚乙烯/克催化剂	克聚乙烯/克钛
19	a	5.16	2250	43605
20	b	5.55	1550	31762
21	c	6.22	2550	40996
22	d	7.92	1700	21465
23	e	5.85	1400	23930
24	f	8.15	1800	22085
25	g	3.86	248	6424
26	h	5.82	921	15824
27	k	5.38	1200	22304

00-05-19

15

表 3

项目 实例号	催化剂		聚乙烯						
	编号	活性, 克聚乙 烯/克钛	熔融 指数 MI _{2.16}	表观密 度, 克/毫升	粒径分布(微米), 重%				
					>830	830~350	350~147	147~74	<74
28	a	826000	1.10	0.31	2.8	13.7	62.0	17.6	3.8
29	b	650000	0.98	0.34	3.0	20.0	62.0	16.0	1.0
30	c	709000	1.54	0.32	1.0	22.0	60.0	14.0	1.5

00-05-10

说明书附图

16

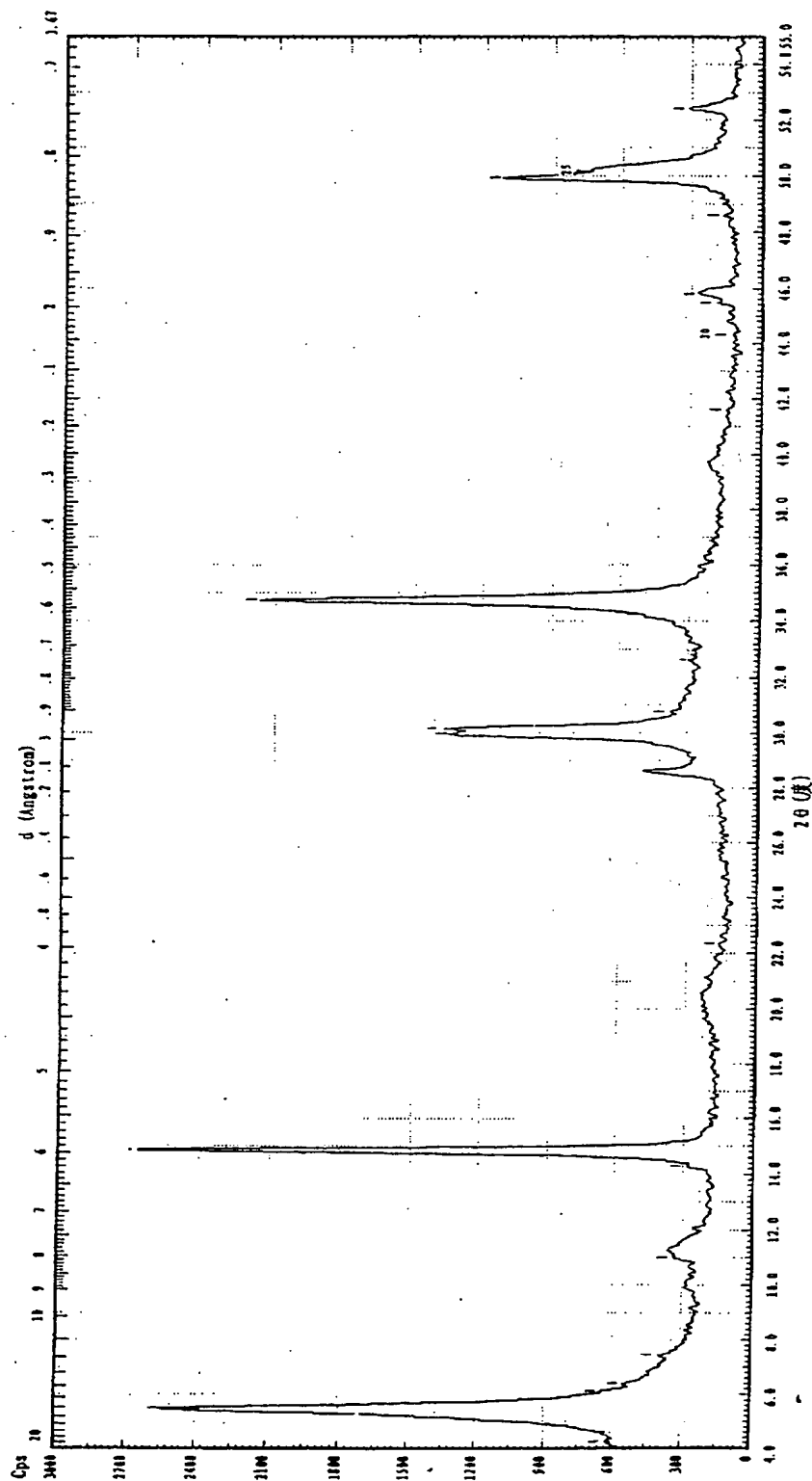


图 1

00-03-10

17

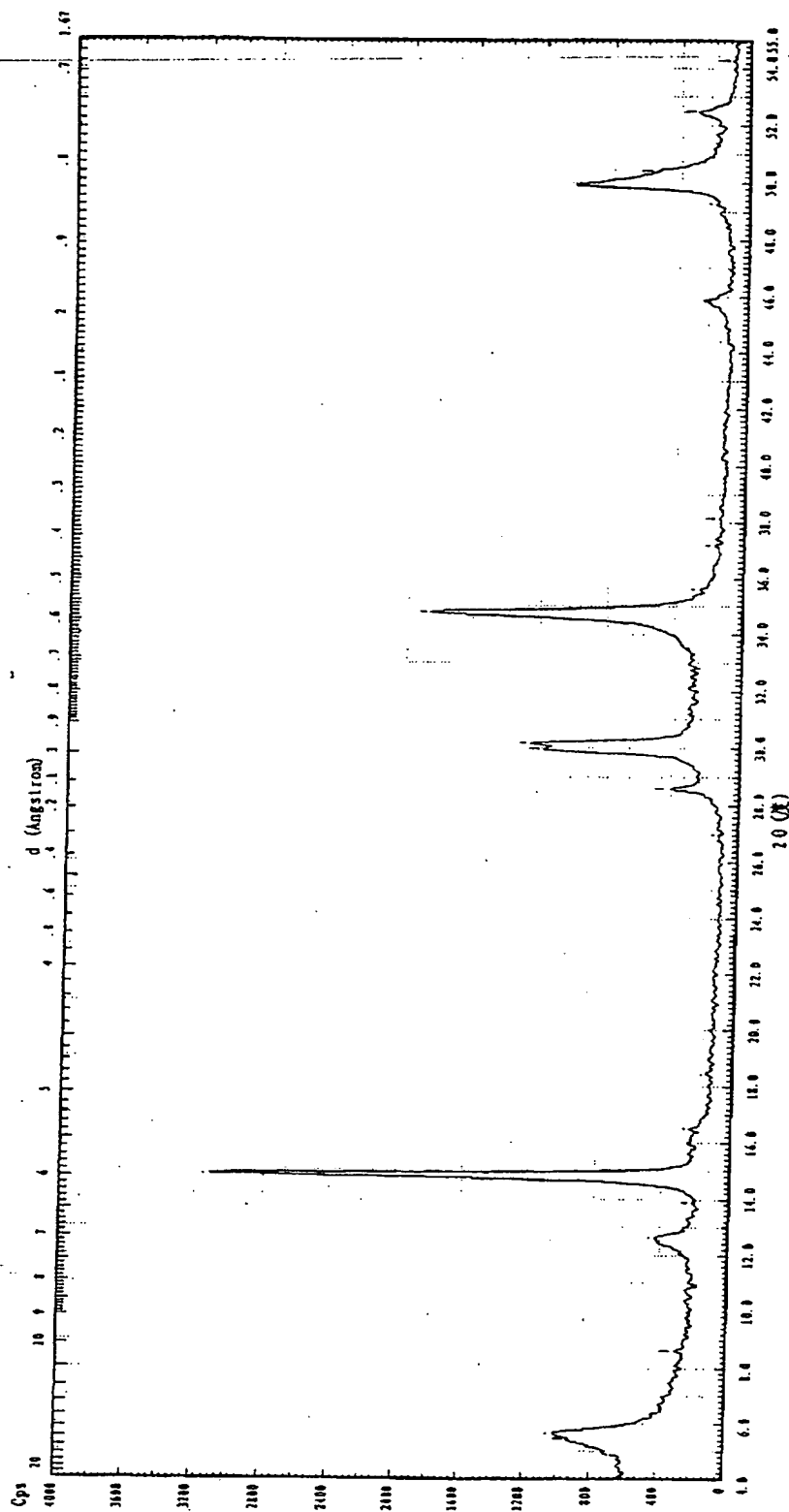


图 2